

FILM FOR CATAPLASM**Publication number:** JP2001064162 (A)**Publication date:** 2001-03-13**Inventor(s):** OCHIAI TATSUYA**Applicant(s):** MITSUBISHI CHEM MKV CO**Classification:****- international:** **A61K9/70; A61F13/02; A61L15/44; A61L15/58; A61K9/70; A61F13/02; A61L15/16;**
(IPC1-7): A61K9/70; A61F13/02; A61L15/44**- European:****Application number:** JP20000189357 20000623**Priority number(s):** JP20000189357 20000623; JP19990176335 19990623**Abstract of JP 2001064162 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a flexible and stretchable film for cataplasm applying no intense pressure on affected part(s) and good in feed as well. SOLUTION: This film for cataplasm is obtained by laminating a surface layer comprising a low-density polyethylene and/or straight-chain low-density polyethylene at least on one side of a base layer comprising a copolymer of ethylene and a 3-12C α -olefin which is produced by copolymerization between them using a metallocene-based catalyst and has (a) a density of 0.87-0.92 g/cm³, (b) a melt flow rate of 0.5-50 g/10 min and (c) a ratio of weight-average molecular weight (Mw) to number-average molecular weight (Mn):Mw/Mn of 1.5-5; wherein the surface roughness (10-point average roughness Rz specified in accordance with JIS B-0601) of at least one side of thin film is 1-80 μ m and the thickness ratio of the base layer to surface layer is (1:1) to (20:1).

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-64162

(P2001-64162A)

(43)公開日 平成13年3月13日(2001.3.13)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
A 6 1 K 9/70	4 0 1	A 6 1 K 9/70	4 0 1
A 6 1 F 13/02	3 1 0	A 6 1 F 13/02	3 1 0 D
A 6 1 L 15/44		A 6 1 L 15/03	
15/58		15/06	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-189357(P2000-189357)

(22)出願日 平成12年6月23日(2000.6.23)

(31)優先権主張番号 特願平11-176335

(32)優先日 平成11年6月23日(1999.6.23)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000176774
三菱化学エムケーブイ株式会社
東京都港区芝四丁目1番23号

(72)発明者 落合 達哉
愛知県名古屋市中村区岩塚町大池2番地
三菱化学エムケーブイ株式会社名古屋事業
所内

(74)代理人 100103997
弁理士 長谷川 暁司

(54)【発明の名称】 貼付材用フィルム

(57)【要約】

【課題】 柔軟で伸縮性を有し、患部等を強く圧迫せず、更には触感のよい貼付材用フィルムの提供。

【解決手段】 メタロセン系触媒を用いて重合して得られた、(a)密度が0.87~0.92 g/cm³、
(b)メルトフローレートが0.5~50 g/10分、
かつ(c)重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.5~5であるエチレンと炭素原子数3~12の α -オレフィンとの共重合体を含有する基材層の少なくとも片面に、低密度ポリエチレン及び/または直鎖状低密度ポリエチレンを含有する表面層が積層されてなるフィルムであって、該フィルムの少なくとも片面の表面粗さ(JIS B 0601で規定される10点平均粗さ(Rz))が1~80 μ mであり、かつ基材層と表面層の層厚比が基材層/表面層=1/1~20/1である貼付材用フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタロセン系触媒を用いて重合して得られた、(a) 密度が $0.87 \sim 0.92 \text{ g/cm}^3$ 、(b) メルトフローレートが $0.5 \sim 50 \text{ g/10分}$ 、かつ(c) 重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が $1.5 \sim 5$ であるエチレンと炭素原子数3～12の α -オレフィンとの共重合体を含有する基材層の少なくとも片面に、低密度ポリエチレン及び/または直鎖状低密度ポリエチレンを含有する表面層が積層されてなるフィルムであって、該フィルムの少なくとも片面の表面粗さ(JIS B 0601で規定される10点平均粗さ(Rz))が $1 \sim 80 \mu\text{m}$ であり、かつ基材層と表面層の層厚比が基材層/表面層 $=1/1 \sim 20/1$ である貼付材用フィルム。

【請求項2】 請求項1に記載のフィルムの片面に薬物を被着した経皮吸収製剤。

【請求項3】 請求項1に記載のフィルムの片面に粘着剤層を設けた絆創膏用フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は貼付材用フィルムに関し、詳しくは、柔軟で患部を強く圧迫せず、滑り性がよく、更には触感のよい、経皮吸収製剤及び絆創膏等に好適に用いられる貼付材用フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】従来より粘着剤層に薬剤を含有せしめた経皮吸収製剤や、絆創膏等の医療用貼付材が数多く製造されてきた。一般に、絆創膏は、軟質フィルム層の一面に粘着剤を塗布し、更にその上にガーゼ等を貼着し、その上から離型紙を積層した後、所定寸法に打ち抜いて得られる。この絆創膏用に使用される上記軟質フィルムとしては、従来より軟質ポリ塩化ビニル製のものが数多く使用されてきた。また経皮吸収製剤は、薬物が含有された粘着剤層または薬物が含有された薬物層と粘着剤層を支持体に塗布して構成されるものであり、皮膚・粘膜等に貼り付けることにより、皮膚・粘膜等から直接薬物を吸収させて治療を行うことができ、従来、消炎鎮痛剤、皮膚疾患用テープ、鎮痒パッチ、創傷用剤等、局部用治療剤として使用されており、更には経皮治療システム(TTS)の開発により、例えば酔い止め薬等の全身治療薬としての使用が増加している。このような経皮吸収製剤用支持体としても、上記絆創膏と同様に軟質ポリ塩化ビニル製フィルムが数多く使用されてきた。

【0003】しかし、軟質ポリ塩化ビニル製フィルムは、多量の可塑剤を含むために、該フィルムから粘着剤層へ可塑剤が移行し、粘着剤層の粘着力が低下したり、フィルムと粘着剤層の間の接着力が低下し、経皮吸収製剤や絆創膏が剥がれたり、周縁部に粘着剤が移行して汚れる等の欠点があるため、上記軟質ポリ塩化ビニル製フィルムに替わる材料として、柔軟で、かつ伸縮性を有す

るポリオレフィン系樹脂製のフィルムの使用が検討されており、例えば、エチレン- α -オレフィン共重合体、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂組成物からなるフィルムを延伸してなる絆創膏用フィルム等が提案されている。

【0004】しかし、これらを含め従来のポリオレフィン系樹脂製フィルムでは、貼付材用フィルムに必要な貼付時の伸縮性や応力緩和性が得られず、貼付材が患部を強く圧迫したり、指等を曲げ伸ばした時の貼付材の追従性が悪く貼付材が剥がれてしまう等、実際の使用に適したものは得られていない。また、べたつくなど触感の面でも満足するものが得られていなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、柔軟で伸縮性を有し、患部等を強く圧迫せず、更には触感のよい貼付材用フィルムを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、メタロセン系触媒を用いて重合して得られた、(a) 密度が $0.87 \sim 0.92 \text{ g/cm}^3$ 、(b) メルトフローレートが $0.5 \sim 50 \text{ g/10分}$ 、かつ(c) 重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が $1.5 \sim 5$ であるエチレンと炭素原子数3～12の α -オレフィンとの共重合体を含有する基材層の少なくとも片面に、低密度ポリエチレン及び/または直鎖状低密度ポリエチレンを含有する表面層が積層されてなるフィルムであって、該フィルムの少なくとも片面の表面粗さ(JIS B 0601で規定される10点平均粗さ(Rz))が $1 \sim 80 \mu\text{m}$ であり、かつ基材層と表面層の層厚比が基材層/表面層 $=1/1 \sim 20/1$ である貼付材用フィルムに存し、更に、上記のフィルムの片面に薬物を被着した経皮吸収製剤及び上記のフィルムの片面に粘着剤層を設けた絆創膏用フィルムに存する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の貼付材用フィルムの基材層に用いられるのは、メタロセン系触媒を用いて重合して得られた、(a) 密度が $0.87 \sim 0.92 \text{ g/cm}^3$ 、(b) メルトフローレートが $0.5 \sim 50 \text{ g/10分}$ 、かつ(c) 重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(以下、「Mw/Mn」と記す)が $1.5 \sim 5$ である、エチレンと炭素原子数3～12の α -オレフィンとの共重合体(以下、「メタロセン系ポリエチレン」と記す)である。 α -オレフィンの混合割合はエチレンに対して5～40重量%であるのが好ましい。

【0008】メタロセン系ポリエチレンの密度が 0.87 g/cm^3 未満では、フィルムブロッキングが発生し易く、 0.92 g/cm^3 を超えるとフィルムの柔軟性が劣る。またメルトフローレートが 0.5 g/10分 未満では加工性の点で劣り、 50 g/10分 を超えると低分子量成分の吹き出しによるべた付きがひどくなる。

【0009】なお、メタロセン系触媒（シングルサイト触媒、カミンスキー触媒ともいう）とは、特開平3-163088号公報、特開平7-118431号公報、特開平7-148895号公報等に示されているような、メタロセン系遷移金属錯体と有機アルミニウム化合物とからなる触媒であり、無機物に担持されて使用されることもある。

【0010】メタロセン系遷移金属錯体としては、例えばIVB族から選ばれる遷移金属（チタン、ジルコニウム、ハフニウム）に、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、ジシクロペンタジエニル基、置換ジシクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオニル基又は置換フルオニル基が配位子として1個または2個配位しているか、またはこれらのうちの2つの基が共有結合で架橋したものが配位しており、他に水素原子、酸素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アセチルアセトナート基等の配位子を有するものが挙げられる。また、有機アルミニウム化合物としては、アルキルアルミニウムや鎖状もしくは環状のアルミノキサンが挙げられ、アルキルアルミニウムとしては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、ジメチルアルミニウムフロライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロライド等が例示でき、また鎖状もしくは環状のアルミノキサンは上記のアルキルアルミニウムと水とを接触させて生成させることができ、例えば、重合時にアルキルアルミニウムを加えておき、後で水を添加するか、あるいは錯塩の結晶水または有機もしくは無機化合物の吸着水とアルキルアルミニウムとを反応させることによって得ることができる。

【0011】メタロセン触媒を担持させるための担体としては、シリカゲル、ゼオライト、或いは珪藻土等が例示できる。更に基材層には、基材層の成形性を良くするために、低密度ポリエチレン（以下、「LDPE」と記す）を配合するのが好ましい。この際、メタロセン系ポリエチレンとLDPEとの配合割合は、重量比でメタロセン系ポリエチレン/LDPE=50/50~80/20とするのが好ましい。LDPEが20/80より少ないと、LDPEの配合効果が得られず、50/50より多くなると基材層が硬くなるので好ましくない。また、基材層には必要に応じ他のポリエチレン系樹脂を配合することができる。

【0012】本発明においては基材層の少なくとも片面にLDPE及び/または直鎖状低密度ポリエチレン（以下、「LLDPE」と記す）を含有する表面層が積層さ

れている。中でも表面層としては、LDPE及びLLDPEからなるものが、貼付材が衣服と接触した際の滑り性が良く、更には表面層の成形性が特に良好となるので好ましい。

【0013】LDPEとしては、メルトフローレートが0.5~50g/10分、密度が0.91~0.93g/cm³であるものが基材層と共押出成形をする場合の成形性の点で好ましい。LLDPEとしては、メルトフローレートが0.5~50g/10分、密度が0.92~0.93g/cm³であるものが基材層と共押出成形をする場合の成形性の点で好ましい。

【0014】LDPEとLLDPEとの配合割合は、LDPE/LLDPE=20/80~80/20であるのが好ましい。LDPEが20/80より少ないと、メルトフラクチャー等の成形加工時の不具合が発生しやすく、80/20より多くなると触感的にフィルムの剛性が高くなる場合がある。更に本発明のフィルムの各層には、必要に応じ他の合成樹脂や酸化防止剤、光安定剤、紫外線防止剤、滑剤、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、酸化チタン等の充填剤、難燃剤、帯電防止剤、着色剤等を添加することができる。

【0015】基材層と表面層との厚さ（ただし、表面層の厚さは表面層の最大厚み部の厚さとし、基材層の両面に表面層がある場合は両方の表面層を合わせた厚さとする）の比は、基材層/表面層=1/1~20/1であり、4/1~10/1が好ましい。厚さの比が1/1未満だと触感的にフィルムの剛性が高まり柔軟性の点で劣り、20/1を超えると表面のべた付き感が高まる。

【0016】本発明の貼付材用フィルムは、フィルムの少なくとも片面の表面粗さ（JIS B 0601で規定される10点平均粗さ（Rz））が1~80μmである。特に絆創膏用としては1~20μmであるのが好ましい。Rzが1μm未満では肌等に触れた際の触感、ソフト感の点で劣り、80μmを超えるとざらつき感があり、またノッチ効果によりフィルムが切れやすくなってしまう。

【0017】なお、上記表面粗さは、フィルム表面に凹凸を形成することにより得られる。凹凸の形状は梨地状、ストライプ状、格子状、水玉状等、いずれでも良い。基材層の少なくとも片面に表面層を設けてなるフィルムの製造は公知の多層共押出し成形機によれば良く、さらにフィルムに凹凸を施すには、フィルム製膜時にシボを刻印したエンボスロール等を用いインラインにてエンボス加工するかもしくは一旦冷却されているフィルムを加圧変形し得る状態に加熱軟化させ、凹凸模様が設けられた面に押圧して凹凸模様をオフラインにて転写してもよい。

【0018】上記エンボスの方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、表面に微細な凹凸模様が設けられた金属ロールと弾力性があり、離型性の良好なシ

リコーンゴムロールとの間で各配合組成に適した温度に加熱された状態でニップされ上記金属ロール表面に設けられた微細な凹凸模様をフィルム表面に転写する方法等が挙げられる。

【0019】フィルムの少なくとも片面を上記特定表面粗さにすることにより、フィルムの実際の厚みに対し見かけ厚みを増大することで、フィルムの触感をより柔軟化し、かつフィルムの強度を低下させることもない。以上により得られる本発明の貼付材用フィルムの厚さ（最大厚み部の厚さ）は、特に限定されるものではないが、 $20 \sim 200 \mu\text{m}$ が好ましい。特に絆創膏用としては、 $40 \sim 120 \mu\text{m}$ が好ましい。フィルムの厚さが $20 \mu\text{m}$ 未満では使用に際しての強度が不足する恐れがあり、 $200 \mu\text{m}$ を超えると貼付材としては硬過ぎ、風合いを損ねる場合がある。又、上記フィルムは、無色・着色、透明・不透明を問わない。

【0020】本発明のフィルムは、経皮吸収剤、粘着性帯、絆創膏、傷ガードフィルム、プロテクトフィルム等の貼付材用途に好適に使用できるものである。本発明のフィルムを用いた絆創膏は、該フィルム表面に必要な応じてコロナ放電処理やアンカーコートを施した後、粘着剤層を設け、その上にガーゼ等を積層し、更にその上から離型紙等を積層した上、これを所定の寸法に打ち抜くことにより得られる。粘着剤の種類は、特に限定されるものではなく、例えば、天然ゴム系、合成ゴム系、アクリル系、ウレタン系、ビニルエーテル系、シリコン系等の各種粘着剤が好適に用いられ、又、その形態は、溶液型、エマルジョン型、ホットメルト型等いずれであってもよい。更に、フィルムのいずれか一方の表面に、目的に応じて、各種の印刷を行ってもよい。

【0021】また本発明のフィルムを用いた経皮吸収剤は、フィルムの片面に、薬物が被着されてなるが、該経皮吸収剤は、薬物を含有する層と粘着剤層とを積層するか、薬物を含有した粘着剤を塗工するかあるいは離形紙等の上にあらかじめ設けられた薬物含有粘着剤層または薬物を含有する層と粘着剤層とからなる積層体をラミネート等により貼り併せることで得られる。

【0022】上記薬物としては、経皮的に体内に吸収されて薬理効果を発揮するものであれば特に限定されず、

例えば、抗炎症剤、鎮痛剤、局所刺激剤、抗ヒスタミン剤、局所麻酔剤、血行促進剤、催眠鎮静剤、精神安定剤、抗血圧剤、抗菌性剤等を挙げることができる。なお、本発明のフィルムと粘着剤層との間に必要に応じて追加の層を設けても良い。

【0023】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いてより詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の例によって限定されるものではない。

＜評価方法＞

（密度）ASTM D 1505に従って、メタノール／ベンジルアルコール混合液を用いた密度勾配管法により測定した。

【0024】（メルトフローレート（MFR））ASTM D 1238に従って測定した。

（引張弾性率）JIS K 7127に従ってフィルムの引張弾性率を測定した。

（初期・残留応力）JIS K 6732記載の形状のフィルムを試験片として用い、JIS K 7127に準じ、 300 mm/min の試験速度にて10%の歪みを与え保持し、その初期応力及び5分後の残留応力を測定した。

【0025】（触感）

フィルム表面を手指で触れたときの触感を下記の通り評価した。

○：さらさらと滑り感がある。

×：べた付き感あるいは、ざらつき感がある。

（総合評価）

○：貼付材用フィルムとして好適

×：貼付材用フィルムとして不適

実施例1～3、比較例1～7

＜貼付材用フィルムの作製＞表1に記載の組成物を用い、東芝機械（株）製Tダイフィルム成形設備（ 65 mm φ押出機： 500 mm 幅Tダイ）にて各フィルムサンプルを作成した。得られたフィルムについて評価を行った。結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

表-1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
基材層組成	ポロテンPE1	ポロテンPE1	ポロテンPE1	ポロテンPE1	ポロテンPE1	ポロテンPE1	ポロテンPE2	LDPE	LLDPE	ポロテンPE1
表面層組成	LLDPE	LLDPE	LLDPE	LLDPK	LLDPE	LLDPE	LLDPE	LLDPE	LLDPE	ポロテンPE1
層厚比(基材/表面)	4/1	8/1	4/1	1/2	30/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1
評価	厚さ(μm)	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	表面粗さ(μm)	8.2	7.8	33.2	8.5	6.7	0.3	7.2	9.3	8.9
	弾性率(kg/cm^2)	900	800	900	1500	800	900	1800	2200	2900
	初期応力(kg/cm^2)	18.3	17.2	18.7	20.3	15.3	18.2	20.2	21.7	29.4
	残留応力(kg/cm^2)	15.2	13.8	15.9	16.6	13.0	15.1	15.2	14.1	16.2
	触感	○	○	○	×	×	×	×	×	×
	総合評価	○	○	○	×	×	×	×	×	×

<表中の記号の説明>

ポロテンPE1: 密度: $0.898\text{g}/\text{cm}^3$ 、MFR: $3.5\text{g}/10\text{分}$ 、 α -オレフィン: 1-ヘキセンポロテンPE2: 密度: $0.925\text{g}/\text{cm}^3$ 、MFR: $3.2\text{g}/10\text{分}$ 、 α -オレフィン: 1-ヘキセンLDPE: 低密度ポリエチレン、密度: $0.927\text{g}/\text{cm}^3$ 、MFR: $3.5\text{g}/10\text{分}$ LLDPE: 線状低密度ポリエチレン、密度: $0.921\text{g}/\text{cm}^3$ 、MFR: $2.1\text{g}/10\text{分}$

【0027】

【発明の効果】本発明のフィルムは、柔軟で患部を強く

圧迫せず、更には触感がよいので、貼付材用フィルムとして好適に使用される。